

Rec'd PCTO

07 MAR 2005

PCT/JP 03/10366

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14.08.03

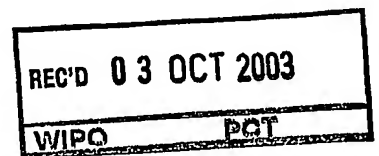
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月13日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-267513  
[ST. 10/C]: [JP 2002-267513]

出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

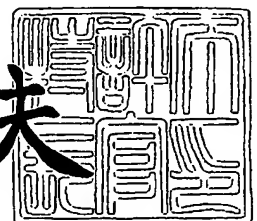


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4858

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/00  
C08K 3/00  
C08K 3/20  
C08K 3/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-3 5-4 0 2

【氏名】 福田 竜司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市尾上町口里 6 2 3-2

【氏名】 大島 公二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市西畑 4-1 3-1 0

【氏名】 青山 泰三

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩を含有する重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 開始剤を使用し、ルイス酸触媒存在下、カチオン重合性モノマーを重合して得られる塩素原子を有する重合体、及び (B) マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩、を含有することを特徴とする重合体組成物。

【請求項2】 前記重合体が、イソブチレンを主成分としないブロックとイソブチレンを主成分とするブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体である請求項1に記載の重合体組成物。

【請求項3】 マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩が水酸化物及び炭酸塩の複塩である請求項1または2に記載の重合体組成物。

【請求項4】 マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩がハイドロタルサイト類化合物である請求項3に記載の重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、開始剤を使用し、ルイス酸触媒存在下、カチオン重合性モノマーを重合して得られる重合体より遊離する塩素成分をマグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩により補足する重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

カチオン重合においては、使用される開始剤化合物及び触媒が、それぞれ、ハロゲン原子が結合した第3級炭素原子を分子中に有する化合物、及び、金属原子と塩素原子からなる金属塩化物であることが多い。しかしこのような化合物を用いた製造法では、生成する重合体分子の末端に、必然的に開始剤もしくは触媒由来の塩素原子が結合する。従って、得られる重合体分子は塩素原子を含有する。

## 【0003】

通常、上記重合体の製造においては、重合体中に含有される重合溶剤を除去するために蒸発機等の後処理設備が必要となるが、この際に重合体が加熱されることにより、重合体分子の末端に結合した塩素原子は容易に脱離する。脱離した塩素種は、設備の腐食等の深刻な問題を引き起こす。また、上記重合体を押し出し機等により加工する際にも同様に塩素原子は脱離し、金型等の腐食が進行する問題がある。

## 【0004】

例えば、ブチルゴムなどは、イソブチレンとイソプレンを塩化アルミニウムなどのフリーデルクラフツ触媒と極少量の水を触媒とするカチオン重合法により共重合させて重合しており、重合体中に触媒に由来する塩素原子を有している。

## 【0005】

イソブチレン系ブロック共重合体においては、例えば、ルイス酸触媒下、三級炭素に結合した塩素原子を有する1, 4-ビス (α-クロロイソプロピル) ベンゼンなどを重合開始剤として用いるイニファ-法により、求核剤であるエレクトロンドナー存在下イソブチレンモノマー、スチレンモノマーを逐次添加してスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体を重合する方法が開示されている(特許文献1)。また、アミン化合物をエレクトロンドナーとして用い、同様の方法でスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体を重合する方法が開示されている(特許文献2)。

## 【0006】

このように、イソブチレン系ブロック共重合体の重合においても、塩素原子を有する開始剤を用いた場合、得られるイソブチレン系ブロック共重合体は、その重合体分子の末端に重合開始剤又はルイス酸触媒に由来する塩素原子を有している。このような塩素原子を有するイソブチレン系ブロック共重合体は加工成型の際、共重合体の溶融温度以上に加熱すると、塩素成分が遊離し乾燥装置や成型加工装置を腐食する等の問題が発生する。

## 【0007】

これらの課題を解決するために、塩酸トラップ剤を含む組成物が開示されてい

る（特許文献3）。しかしながら、ここで開示されている塩酸トラップ剤は、ジオクチル錫メルカプタイド、ジブチル錫マレートなどの錫系、エポキシ化大豆油、金属石鹸などのみで、ジオクチル錫メルカプタイドなどの錫系は塩酸をトラップした際に生じる生成物の影響で、組成物に臭気が残るという問題があった。またその他のトラップ剤では、塩酸トラップ能が低く、多量に添加しないと効果がないという課題があった。また、これらの塩酸トラップ剤の中には、特に、食品包装や医療用途に使用する場合、その安全性に関し、課題があるものがあった。

#### 【0008】

【特許文献1】米国特許公報US-RE34640号

#### 【0009】

【特許文献2】特公平7-059601号公報

#### 【0010】

【特許文献3】特開2002-179932号公報

#### 【0011】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、カチオン重合により生成する重合体において、加熱により塩素成分が遊離せず、加工装置、乾燥装置などの腐食が起こりにくく、臭気もなく、安全な重合体組成物を提供することにある。

#### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、開始剤を使用し、ルイス酸触媒存在下、カチオン重合性モノマーを重合して得られる重合体に、マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩を添加することにより、溶剤を蒸発させる蒸発工程において、比較的低温で遊離する塩素を捕捉し、蒸発機等の後処理設備を腐食させないとともに、低臭気で、成形時にも塩素成分が遊離せず、加工機を腐食させず、安全な重合体組成物を得るに至った。

#### 【0013】

すなわち本発明は、（A）開始剤を使用し、ルイス酸触媒存在下、カチオン重合性モノマーを重合して得られる塩素原子を含有する重合体、及び（B）マグネ

シウム及びアルミニウムを金属として有する複塩、を含有することを特徴とする重合体組成物に関する。

#### 【0014】

好ましい実施態様としては、前記重合体が、イソブチレンを主成分としないブロックとイソブチレンを主成分とするブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体である重合体組成物に関する。

#### 【0015】

好ましい実施態様としては、マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩が水酸化物及び炭酸塩の複塩である重合体組成物に関する。

#### 【0016】

好ましい実施態様としては、マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩がハイドロタルサイト類化合物である重合体組成物に関する。

#### 【0017】

##### ・【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明ではルイス酸を触媒としてカチオン重合性モノマーを重合させた重合体を用いる。

#### 【0018】

本発明のカチオン重合性モノマーの単量体としては、カチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、アセナフチレン等の単量体が例示できる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用される。

#### 【0019】

脂肪族オレフィン系単量体としては、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。

#### 【0020】

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレ

ン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*p*-メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-プロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、インデン誘導体等が挙げられる。

#### 【0021】

ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。

#### 【0022】

ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(*n*-、イソ) プロピルビニルエーテル、(*n*-、*sec*-、*tert*-、イソ) ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0023】

シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリ

メチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0024】

これらの単量体は1種または2種以上で用いても良く共重合させても良い。共重合体としてはランダム、ブロック、グラフト等がある。これらの中でもイソブチレンは、ラジカル重合やアニオン重合では重合しないことが知られており、カチオン重合のみで重合しうるモノマーである。このイソブチレンを使用した重合体としてはイソブチレンの単独重合体が食品添加剤として使用される他、イソブチレンとのランダム共重合体がブチルゴムとして使用され、 $\alpha$ -メチルスチレンとのランダム共重合体も改良ブチルゴムとして知られるなど工業的に有用な重合体を得られる。また、近年、イソブチレンを主成分とするブロックとイソブチレンを主成分としないブロックとからなるイソブチレン系ブロック共重合体が開発され、工業的な応用が期待されている。このような理由から前述のカチオン重合性モノマーの中でもイソブチレンを構成成分とする単独重合体や、ランダム共重合体、ブロック共重合体を好適に使用できる。また、イソブチレン単量体は、カチオン重合において重合制御が容易であり、分子量分布の狭い重合体を得られる。

#### 【0025】

本発明においては、イソブチレンを主成分としないブロックとイソブチレンを主成分とするブロックとからなるイソブチレン系ブロック共重合体が好適に使用できる。該イソブチレン系ブロック共重合体の構造に特に制限はないが、イソブチレンを主成分としないブロック-イソブチレンを主成分とするブロックとからなるジブロック共重合体、イソブチレンを主成分としないブロック-イソブチレンを主成分とするブロック-イソブチレンを主成分とするブロックとからなるトリブロック体、イソブチレンを主成分とするブロック-イソブチレンを主成分としないブロック-イソブチレンを主成分とするブロックとからなるトリブロック体、イソブチレンを主成分とするブロック-イソブチレンを主成分としないブロックを



アームとし、これらのアーム 3 本以上が多官能性化合物からなるコアに結合した星状ブロック体等、及び、これらの混合物が挙げられる。これらの中で、共重合体の物性の観点から、イソブチレンを主成分としないブロック-イソブチレンを主成分とするブロック-イソブチレンを主成分としないブロックからなるトリブロック体、及び、イソブチレンを主成分としないブロック-イソブチレンを主成分とするブロックからなるジブロック共重合体がより好ましい。

#### 【0026】

本発明のイソブチレンを主成分とするブロックは、エラストマーとしての力学物性が優れている点において、イソブチレンを 60 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上含有することが望ましい。

#### 【0027】

本発明のイソブチレンを主成分とするブロックを構成する単量体としては、イソブチレン以外の単量体を含んでいても含んでいなくても良い。イソブチレン以外の単量体としてはカチオン重合可能な単量体であれば特に制限はないが、例えば脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、アセナフチレン等の単量体が挙げられる。

#### 【0028】

本発明のイソブチレンを主成分としないブロックは、イソブチレンの含有量が 30 重量%以下であるブロック体成分を意味する。本発明のイソブチレン系共重合体はその性質としてエラストマー性（ゴム弾性）を有している。この場合、エラストマーのハードセグメント部分であるイソブチレンを主成分としないブロックは、共重合体の力学物性の観点から見てイソブチレンを含有しないことが望ましい。イソブチレンを主成分としないブロック体成分中のイソブチレンの含有量は 10 重量%以下であることが好ましく、3 重量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0029】

本発明のイソブチレンを主成分としないブロックを構成する単量体としては、カチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、脂肪族オレフィン類、

芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、アセナフチレン等の単量体が例示できる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用される。

### 【0030】

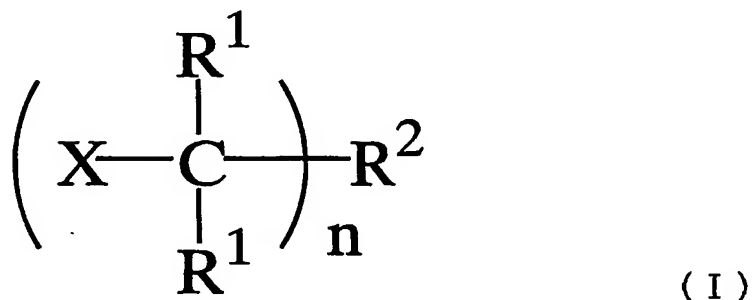
本発明のイソブチレン系ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物からなるブロック-イソブチレンからなるブロック-芳香族ビニル化合物からなるトリブロック体、及び、芳香族ビニル化合物からなるブロック-イソブチレンを主成分とするブロックからなるジブロック共重合体、及びこれらの混合物が特に好ましい。芳香族ビニル化合物からなるブロックとして特に好ましいのは、スチレン、 $\alpha$ -メチレン、p-スチレン、ビニルナフタレン誘導体、インデン誘導体からなる群から選ばれた1種以上の単量体からなるブロックである。これらの単量体は、入手が容易であり、コストの点から好ましい。

### 【0031】

本発明で使用する重合開始剤としては一般式 (I) で表される化合物を例示できる。

### 【0032】

#### 【化1】



[式中、複数の $\text{R}^1$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1から6の1価の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ は、多価芳香族炭化水素基又は多価脂肪族炭化水素基を表す。 $\text{X}$ は、ハロゲン原子、炭素数1から6のアルコキシ基又はアシルオキシ基を表す。 $n$ は1から6の整数を表す。]

一般式 (I) で表される重合開始剤中の $\text{X}$ である炭素数1から6のアルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -又は

はイソプロポキシ基等が挙げられる。

### 【0033】

一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、1-クロロ-1-メチルエチルベンゼン  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1, 4-ビス (1-クロロ-1-メチルエチル) ベンゼン  $[\text{1, 4-C}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1, 3-ビス (1-クロロ-1-メチルエチル) ベンゼン  $[\text{1, 3-C}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1, 3, 5-トリス (1-クロロ-1-メチルエチル) ベンゼン  $[\text{1, 3, 5-}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})_3\text{C}_6\text{H}_3]$ 、1, 3-ビス (1-クロロ-1-メチルエチル) -5-(tert-ブチル) ベンゼン  $[\text{1, 3-}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})_2\text{-5-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]$  を挙げる事ができる。ビス (1-クロロ-1-メチルエチル) ベンゼンは、ビス ( $\alpha$ -クロロイソプロピル) ベンゼン、ビス (2-クロロ-2-プロピル) ベンゼン、あるいはジクミルクロライドとも呼ばれる。これらの中では、反応性と入手性の点で、1, 4-ビス (1-クロロ-1-メチルエチル) ベンゼンが特に好ましい。

### 【0034】

本発明においては、重合時にルイス酸触媒を共存させる。このようなルイス酸としては一般的にカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{VCl}_5$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 等の金属ハロゲン化物； $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 、 $\text{EtAlCl}_2$ 等の有機金属ハロゲン化物が好ましい。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ が好ましい。

### 【0035】

本発明で添加するルイス酸の量は、重合体分子の末端にカチオンを生成させるに十分な量であれば、特に制限はない。カチオン重合を十分に進行させるために、ルイス酸は少なくとも重合体分子の末端に対して、0.5倍当量必要である。ルイス酸の当量がこれよりも少ないと発明の効果が十分現れない。また、添加するルイス酸の重合体分子の末端に対する当量が50倍以上としても、発明の効果

を実質的に増大させることにはならない。そのため、本発明において、ルイス酸は、通常重合体分子の末端に対して 0.5～50 倍モルの範囲で用いるが、好ましい使用量は 1.5～35 倍モルの範囲である。ルイス酸はイソブチレン及び他のモノマーの逐次添加によるブロック共重合体の合成時に重合系に共存させるものをそのまま反応の触媒として用いても良いが、芳香族化合物を添加する際に更に追加しても良い。

#### 【0036】

本発明は、マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩を使用する。この複塩はカチオン重合体から脱離した塩素成分を捕捉するものである。

#### 【0037】

複塩とは、二種以上の塩を含む高次化合物の塩であり、本発明では、金属として少なくともマグネシウムとアルミニウムを含む塩からなる高次化合物の塩である。本発明においてはマグネシウムとアルミニウム以外に金属を複塩中に含んでもよい。マグネシウムとアルミニウム以外に含みうる金属としては特に限定はないが、例えばカルシウム、亜鉛、カリウム、ナトリウムなどが例示できる。

#### 【0038】

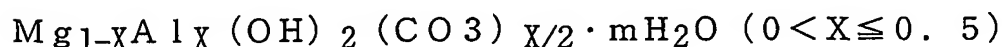
複塩を構成するアニオン成分としては特に限定はないが、塩化物イオンとの交換により生成するアニオンの特性より、水酸化物及び／または炭酸塩が好ましい。

#### 【0039】

また、複塩は、少なくとも 1 分子以上の結晶水を含んでいてもよい。

#### 【0040】

マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩としては、ハイドロタルサイト類化合物が好ましい。ハイドロタルサイト類化合物は天然鉱物であるハイドロタルサイトと工業的に合成したハイドロタルサイト類化合物を含む。ハイドロタルサイト類化合物は下記の一般構造を有する。



このようなハイドロタルサイト類化合物は、一般的に無害、無毒な化合物である。

## 【0 0 4 1】

ハイドロタルサイト類化合物は、粉体であるが、カチオン重合により重合された塩素原子を含有する重合体または、その重合溶液への分散性を付与するために、表面を有機化合物にて表面処理したものであってもよい。表面処理方法としては、表面コーティングなどが例示され、炭素数10以上のアルキル基で被覆された物が好ましく。被覆方法としては、炭層数10以上の高級脂肪酸での被覆が例示できる。

## 【0 0 4 2】

マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩の粒径は、特に制限はないが、重合体への分散性、及び組成物の外観、物性の観点から、平均粒径が10  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0 0 4 3】

添加するマグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩の添加量は、特に制限は無いが、例えば、重合体100重量部に対して0.01重量部～10重量部、好ましくは0.1重量部～5重量部当量、さらに好ましくは0.1重量部～3重量部が望ましい。

## 【0 0 4 4】

添加量が0.01重量部未満であると、開始剤やルイス酸由来の遊離塩素をトラップする効果に乏しく、10重量部を超えるとカチオン重合体組成物の機械物性を低下させる傾向がある。

## 【0 0 4 5】

上記したマグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩は、カチオン重合で得られた重合溶液に直接添加しても良いし、重合溶液から単離された重合体をトルエンもしくはハロゲン系溶剤等に溶解しその溶液に添加しても良いし、カチオン重合で得られた重合体に熔融混練しても良い。蒸発機、成形機等の腐食を防ぐため、カチオン重合で得られた重合体溶液に直接添加するのがより好ましい。

## 【0 0 4 6】

本発明の重合体組成物に用いる重合体の製造方法は、開始剤存在下、ルイス酸を触媒として単量体を共存させる。ランダム共重合体であれば、複数の単量体を開始剤、ルイス酸と共存させればよいし、ブロック共重合体であれば、開始剤と、ルイス酸存在下、単量体を逐次添加してもよい。例えば前述のイソブチレン系ブロック共重合体であれば、イソブチレンを主成分とする単量体成分の重合工程、及び、イソブチレンを主成分としない単量体成分の重合工程は単量体の逐次添加によりいずれかを先に重合し、いずれかを後に重合するが、その添加順序は目的とするブロック共重合体の構造により任意に決められる。例えば、ジブロック体の場合は、イソブチレンを主成分とする単量体成分を重合した後に、イソブチレンを主成分としない単量体成分を添加し重合しても良いし、その逆の添加順序でも良い。また、トリブロック体の場合は、例えば、二官能性開始剤を用いてイソブチレンを主成分とする単量体成分を重合した後に、イソブチレンを主成分としない単量体成分を添加し重合しても良いし、一官能性開始剤を用いてイソブチレンを主成分としない単量体成分を重合した後に、イソブチレンを主成分とする単量体成分を添加し重合し、最後に二つの重合体分子をお互いに結合させるようなカップリング剤等を添加することによって合成しても良い。

#### 【0047】

本発明でのカチオン重合では、必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。本発明において、電子供与体成分としては、そのドナー数が15～60のものであれば従来公知のものを広く利用できる。好ましい電子供与体成分としては、例えばピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物類を挙げることができる。本発明において、種々の化合物の電子供与体（エレクトロンドナー）としての強さを表すパラメーターとして定義されるドナー数が15～60である電子供与体成分として、通常、具体的には、2，6-ジ-*t*-ブチルピリジン、2-*t*-ブチルピリジン、2，4，6-トリメチルピリジン、2，6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、ピリジン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、ジメチル

スルホキシド、ジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、リン酸トリメチル、ヘキサメチルリン酸トリアミド、チタントリメトキシド、チタンテトラメトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等のチタンアルコキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウムアルコキシド等が使用できるが、好ましいものとして、2, 6-ジ-*tert*-ブチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、ピリジン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシドを挙げることができる〔種々の物質のドナー数については、『ドナーとアクセプター』（グードマン著（大瀧、岡田訳）学会出版センター（1983））に示されている〕。

#### 【0048】

これらの中でも、添加効果が顕著である2-メチルピリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、チタンテトライソプロポキシドが特に好ましい。また、本発明において電子供与体成分は、通常一般式（I）で表される化合物に対して0.01～10倍モル用いるが、0.2～6倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0049】

本発明の重合体の製造方法、必要に応じて溶媒中で行うことができる。本発明においては、カチオン重合を本質的に阻害しない溶媒であれば、従来公知のものを全てを使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。

## 【0050】

これらの溶剤は、重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせ使用される。溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、通常、重合体の濃度が1～50wt%、好ましくは5～40wt%となるように決定される。

## 【0051】

各成分の使用量は目的とする重合体に求める特性に応じて適宜設計することが可能である。

## 【0052】

本発明により得られたイソブチレン系共重合体組成物は、従来のイソブチレン系ブロック共重合体と同様の各種用途に使用され得る。例えば、エラストマー材料、樹脂、ゴム、アスファルト等の改質剤、制振材、粘着剤のベースポリマー、樹脂改質剤の成分として用いることができる。

## 【0053】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更実施可能なものである。尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法について説明する。

## 【0054】

## (遊離塩化水素ガス測定)

組成物を、チャンバーを密閉したラボプラストミルにて200℃で5分間熔融混練した後、チャンバー内のガスを捕集し、得られたガス中の塩化水素ガス濃度(a)を、塩素ガス検知管(ガステック No. 14MまたはLガステック社製)により測定し、複塩等を添加していない重合体の遊離塩化水素ガス濃度(b)を用い(比較例1)、以下の式より、低減率を算出した。

## 【0055】

$$\text{低減率} = a/b \times 100$$



## (腐食テスト)

腐食テストは、組成物所定量を試験管に入れ、トルエンと 0.1 N 塩酸で表面処理した鉄釘を試験管内に、組成物に接触しないように吊し、脱脂綿でふたをして、220℃、30分加熱した後、鉄釘を取り出し、室温に戻した後の表面腐食を、組成物を入れていないブランクと比較して評価した。ブランクと比較して外観に変化のないものを○とし、外観変化があり錆が見られるものを×とした。

## 【0056】

## (臭気テスト)

組成物所定量を密封できる瓶に入れ、一定時間放置後、瓶の中のおいを、官能試験により評価した。においがしないものを○、異臭がする物を×とした。

## 【0057】

## (実施例1)

攪拌機、ジャケット付き200L反応容器に、1-クロロブタン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）65kg、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）33kg、1,4-ビス（ $\alpha$ -クロロイソプロピル）ベンゼン50.8g及びジメチルアセトアミド38gを加えた。反応容器を-70℃に冷却した後、イソブチレン14.8kgを添加した。さらに四塩化チタン1.5kgを加えて重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら90分反応させた。次いで反応溶液にスチレン7.2kgを添加しさらに60分反応を続けた重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を60℃の純水に添加して反応を終了させた。60℃で2時間重合体溶液を水洗した後、水を払い出し、さらに60℃で2回水洗を行った。水を払い出し、ハイドロタルサイト類化合物（協和化学製 DHT-4A）を110g添加した。横型蒸発機にて溶剤を留去した後、2軸押出機により押出を行いスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物を用い、低減率、腐食テスト、臭気テストを実施した。結果を表1に示した。

## 【0058】

## (比較例1)

ハイドロタルサイト類化合物を加えないほかは、実施例1と同様にスチレン-

イソブチレン-スチレンブロック共重合体を得た。

【0059】

(実施例2)

攪拌機、ジャケット付き200L反応容器に、1-クロロブタン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）65kg、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）33kg、1,4-ビス（ $\alpha$ -クロロイソプロピル）ベンゼン50.8g及びジメチルアセトアミド38gを加えた。反応容器を-70℃に冷却した後、イソブチレン14.8kgを添加した。さらに四塩化チタン1.5kgを加えて重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら90分反応させた。次いで反応溶液にスチレン7.2kgを添加しさらに60分反応を続けた重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を60℃の純水に添加して反応を終了させた。60℃で2時間重合体溶液を水洗した後、水を払い出し、さらに60℃で2回水洗を行った。得られたスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体溶液にハイドロタルサイト類化合物（協和化学製 DHT-4A）を共重合体固形分100重量部に対し、0.5重量部になるように添加し、これより、溶媒を減圧留去し、重合体組成物を得た。これを用い、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0060】

(実施例3)

ハイドロタルサイト類化合物の添加量を固形分100重量部に対し、0.25重量部とした以外は実施例2と同様に組成物を得た。これを用い、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0061】

(実施例4)

ハイドロタルサイト類化合物を協和化学製、ZHT-4Aとした以外は実施例2と同様に組成物を得た。これを用い、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0062】

(実施例5)

攪拌機、ジャケット付き200L反応容器に、1-クロロブタン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）70kg、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）37kg、1,4-ビス（ $\alpha$ -クロロイソプロピル）ベンゼン104.5g及びジメチルアセトアミド72.7gを加えた。反応容器を-70℃に冷却した後、イソブチレン19kgを添加した。さらに四塩化チタン1.7kgを加えて重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら90分反応させた。次いで反応溶液にスチレン8.1kgを添加しさらに60分反応を続けた重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を60℃の純水に添加して反応を終了させた。60℃で2時間重合体溶液を水洗した後、水を払い出し、さらに60℃で2回水洗を行った。水を払い出し、ハイドロタルサイト類化合物（協和化学製 DHT-4A）を135g添加した。横型蒸発機にて溶剤を留去した後、2軸押出機により押出を行いスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体組成物を得た。得られた組成物を用い、実施例1と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

#### 【0063】

（比較例2）

ハイドロタルサイト類化合物をジオクチル錫ジメルカプタイド系（旭電化製 465E）とした以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。得られた組成物を用い、実施例1と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

#### 【0064】

（比較例3）

ハイドロタルサイト類化合物をステアリン酸マグネシウムとした以外は、実施例1と同様にして組成物を得た。得られた組成物を用い、実施例1と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

#### 【0065】

【表 1】

	遊離塩化水素 ガス低減率 (%)	腐食テスト	臭気テスト
実施例 1	0.2	○	○
実施例 2	2	○	○
実施例 3	5	○	○
実施例 4	5	○	○
実施例 5	1	○	○
比較例 1	100	×	○
比較例 2	0.2	○	×
比較例 3	30	×	○

上記表から本発明の複塩を投入しなかった場合は、遊離塩化水素ガスが発生していることがわかる。また上記表 1 から実施例 1 - 5 までは遊離塩化水素ガスの発生が抑制され臭気もなく、金属腐食もないことがわかる。

## 【0066】

## 【発明の効果】

本発明によれば、カチオン重合により重合された重合体にマグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩を添加することにより、遊離塩素を抑え、蒸発機や、加工成型時の乾燥装置や成型加工装置の腐食が起りにくく、臭気もなく安全な重合体組成物を得ることが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カチオン重合により生成する重合体において、加熱により塩素成分が遊離せず、加工装置、乾燥装置などの腐食が起こりにくく、臭気もなく、安全な重合体組成物を提供する。

【解決手段】 開始剤を使用し、ルイス酸触媒存在下、カチオン重合性モノマーを重合して得られる塩素原子を有する重合体に、マグネシウム及びアルミニウムを金属として有する複塩を添加することにより、遊離塩素を抑え、蒸発機や、加工成型時の乾燥装置や成型加工装置の腐食が起こりにくく、臭気もなく安全な重合体組成物を得ることができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-267513
受付番号	50201371356
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月13日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 7 5 1 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社